

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

J1046 U.S. PTO  
09/956890  
09/21/01  


Applicant(s) : OCHIAI, Koshiro et al.

Application No. :

Group:

Filed: September 21, 2001

Examiner:

For: PROCESS FOR PRODUCING POLY(METH)ACRYLATES HAVING REDUCED METAL CONTENT

#2  
PP  
10-31-0

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

September 21, 2001  
2185-0575P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s) :

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-286896	09/21/00

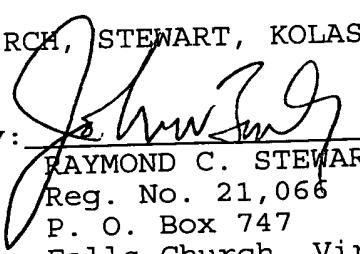
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:

  
RAYMOND C. STEWART  
Reg. No. 21,066  
P. O. Box 747  
Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/cqc

BSKB 703-205-8000  
Ochiai et al.  
2185-0575P  
日本特許庁 September 21, 2001  
JAPAN PATENT OFFICE 1071

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月21日

出願番号

Application Number:

特願2000-286896

J1046 U.S. PTO  
09/956890  
09/21/01

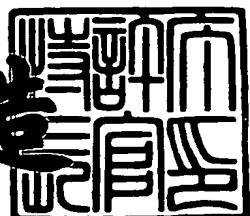
出願人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



2001年 6月15日

出証番号 出証特2001-3056422

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P152046  
 【提出日】 平成12年 9月21日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 C08F 6/00  
 C08F 20/18

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業  
 株式会社内

【氏名】 落合 鋼志郎

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業  
 株式会社内

【氏名】 釜淵 明

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100093285

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の製造方法

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

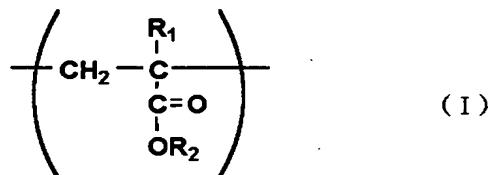
ポリ(メタ)アクリレート類と有機溶媒からなる混合物を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とする金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の製造方法。

## 【請求項2】

ポリ(メタ)アクリレート類の重量平均分子量が1000～100000である請求項1記載の製造方法。

## 【請求項3】

ポリ(メタ)アクリレート類が下式(I)



(式中R<sub>1</sub>は、水素及び炭素数1～4のアルキルを表し、R<sub>2</sub>は、置換基を有しても良い有機残基を表す。)

で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である請求項1又は2記載の製造方法

## 【請求項4】

R<sub>1</sub>が水素又はメチルである請求項3記載の製造方法。

## 【請求項5】

R<sub>2</sub>が、水酸基、アルコシキ基、カルボニル基若しくはエステル基を有しても良い直鎖又は分岐状のアルキル、或いは水酸基、アルコシキ基、カルボニル基又はエステル基を有しても良い環状アルキルである請求項3記載の製造方法。

## 【請求項6】

酸性の水溶液が全炭素数2～12の多価カルボン酸の水溶液である請求項1～5いずれかに記載の製造方法。

## 【請求項7】

多価カルボン酸が、テルペニ酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸である請求項 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の製造方法に関する。詳しくは、ポリ(メタ)アクリレート類と有機溶媒からなる混合物を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とする金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

ポリ(メタ)アクリレート類は、種々の分野で使用されているが、フォトレジスト組成物の樹脂成分として使用する場合は、金属の存在が集積回路の歩留まりを下げると言われおり、金属含量の低減されたものが要求されている。金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の製造方法として、ポリ(メタ)アクリレート類と有機溶媒からなる混合物をイオン交換樹脂と接触させる方法、フィルターで濾過する方法等が考えられる。

しかしイオン交換樹脂を用いる方法では、種々の金属イオンを含有する場合は、イオン交換樹脂の選択に難があり、種々の金属を除去するために、場合によつては複数の種類のイオン交換樹脂を使用せねばならないという問題、さらには非イオン性の金属の除去が困難であるという問題があった。

一方、フィルターで濾過する方法では、イオン性金属が存在する場合、その除去が困難であるという問題があった。

## 【0003】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような状況に鑑み、金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の効率的な製造方法について銳意検討を重ねた結果、酸性の水溶液と接触させることにより、種々の金属含量が一挙にしかも著しく低下することを

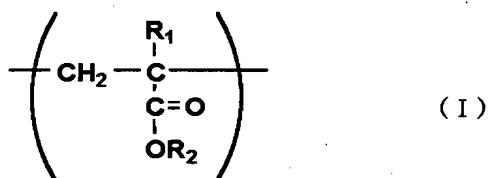
見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、ポリ(メタ)アクリレート類と有機溶媒からなる混合物を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とする金属含量の低減されたポリ(メタ)アクリレート類の工業的に優れた製造方法を提供するものである。

## 【0004】

## 【発明の実施の形態】

本発明で使用されるポリ(メタ)アクリレート類としては、通常、重量平均分子量が1000~100000程度のものが使用され、(メタ)アクリレートの繰り返し単位を有する樹脂、例えば下式(I)



(式中R<sub>1</sub>は、水素又は炭素数1~4のアルキルを、R<sub>2</sub>は、置換基を有しても良い有機残基を表す。)

で示される繰り返し単位を有する樹脂等が挙げられる。

## 【0005】

ここで、R<sub>1</sub>としては、例えば、水素、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチル-1-プロピル、2-メチル-2-プロピル等が挙げられる。中でも、水素、メチルが好ましい。

R<sub>2</sub>で示される置換基を有しても良い有機残基としては、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-メチル-2-プロピル、アルキル基、シクロヘキシル、シクロヘプチル、1-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチル等の直鎖、分岐しても良いアルキル基または環状になっても良いアルキル基、2-アセチルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、 $\alpha$ -( $\gamma$ -ブチロラクトン)、 $\beta$ -( $\gamma$ -ブチロラクトン)などの環状になっても良いアルキルエステル基、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、1-テトラヒドロピラニルなどの環状になっても良いアルコキシ基を有しているアルキル基、2

一ヒドロキシ-1-エチル、2-ヒドロキシ-2-プロピル、3-ヒドロキシ-2-アダマンチル等の水酸基を有しても良いアルキル基、ベンジル等の芳香族を有しても良いアルキル基等が挙げられる。中でも、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線用レジスト樹脂として有用である（メタ）アクリル酸との結合部位が3級炭素となっている樹脂やアセタールとなっている樹脂、例えばR<sub>2</sub>が、2-メチル-2-プロピル、1-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチル3-ヒドロキシ-2-アダマンチル等や、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、1-テトラヒドロピラニル等である樹脂においては、酸性下では、R<sub>2</sub>が加水分解により脱離することが予測されるが、本発明によれば、加水分解を殆ど受けること無く金属含量の低減されたポリ（メタ）アクリレート類を製造し得る。

## 【0006】

このような化合物としては、例えば、D. C. Hofer et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3 (1996) 387-398に記載されるような各種の樹脂が挙げられる。これらの樹脂は通常、（メタ）アクリレート類の重合又は他のエチレン性不飽和結合を有するモノマーとの共重合によって得られる。また、これらの樹脂は、単独でも良いが、2種以上混ぜ合わせることもできる。またポリ（メタ）アクリレート類は、各種界面活性剤、各種酸発生剤、各種安定剤等を含有したものであっても良い。

## 【0007】

本発明で使用される有機溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール

モノエチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールモノ又はジエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。有機溶媒は水と任意の割合で混じり合わない有機溶媒であれば特に限定されない。

使用する溶媒の量は、使用するポリ(メタ)アクリレート類に対して、通常1～100重量倍程度使用される。

#### 【0008】

また本発明で使用される酸性の水溶液としては、塩酸水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液等の無機酸を水に溶解させた水溶液、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、カンファースルホン酸、酢酸、ブタン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、蔥酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これらの酸性の水溶液は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0009】

中でも、蔥酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸等の全炭素数2～12程度の多価カルボン酸を水に溶解させた水溶液が好ましく使用される。

かかる酸性の水溶液の濃度や使用量は、ポリ(メタ)アクリレート類に悪影響をしない限り特に制限されないが、水溶液の濃度は、通常0.1～10重量%程度であり、水溶液の使用量は、ポリ(メタ)アクリレートに対し、通常1～5重量倍程度である。また、ここで用いる水は、10MΩ以上の電気抵抗値を有するイオン交換水が好ましい。

#### 【0010】

本発明は、上記のような酸性の水溶液とポリ(メタ)アクリレート類と有機溶媒からなる混合物とを接触させることを特徴とするものであるが、接触させるに当たっては、両者がよく接触するように混合すればよく、一段階又は多段階の交流若しくは逆流処理で行われる。好ましい接触手段としては抽出が挙げられ、抽出は例えば、上記有機溶剤溶液と上記水溶液とを1回混合するか、若しくはその

都度新しい水溶液を用いて複数回、例えば3～4回繰り返し混合すること（交流抽出又は多段階交流抽出）により、又は前記交流抽出後の水溶液を再使用して1回ないし数回混合すること（逆流抽出又は多段階逆流抽出）により行われる。抽出に際し、温度や時間等の条件は、ポリ（メタ）アクリレート類に悪影響がない限り特に制限されないが、好ましくは20～70℃で、1回の混合につき10分以上行われる。

## 【0011】

このような酸性の化合物を含む水溶液との接触処理を行った後、当該水溶液から分離されたポリ（メタ）アクリレート類と有機溶剤との混合物は、さらにイオン交換水との接触処理に供されるのが好ましい。ここで用いるイオン交換水は、10MΩ以上の電気抵抗値を有するものが好ましい。酸性の化合物を溶解させるのにイオン交換水を用いる場合も同様である。接触処理は、1回だけでも構わないが、有機溶剤との混合物とイオン交換水を混合した後分液し、有機層に再度イオン交換水を加えて混合した後分液し、場合によってはこれらの操作をさらに繰り返すというように、複数回繰り返して行うのも有効である。また、接触処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は、先の酸性の化合物を含む水溶液との接触処理の場合とほぼ同様でよい。イオン交換水との接触処理が終了した後、ポリ（メタ）アクリレート類と有機溶剤との混合物に混入する水分は、真空蒸留や共沸蒸留により容易に除去することができる。

## 【0012】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ない限り重量基準である。

## 【0013】

## 合成例1

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチルと3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの共重合体

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル17部とメタクリル酸 3-ヒド

ロキシ-1-アダマンチル8.12部、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン5.82部をメチルイソブチルケトン22.44部に溶解させた。これをモノマー溶液とする。2、2' -アゾビス(イソブチリロニトリル) 0.45部をメチルイソブチルケトン7.74部に溶解した。これを開始剤溶液とする。

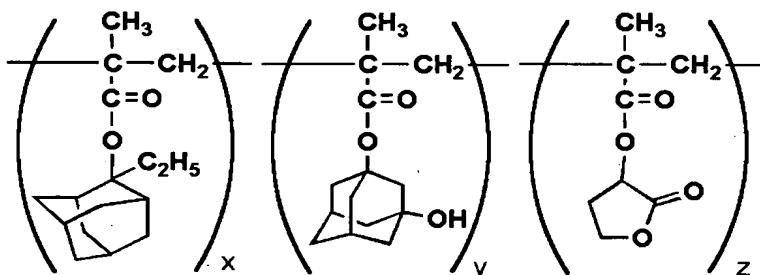
## 【0014】

87°Cの脱気したメチルイソブチルケトン47.19部にモノマー溶液と開始剤溶液を併注し、併注終了後更に6時間反応させた。60°Cに冷却後少量サンプリングし、反応マスにおける各種金属の分析を行いその結果を表1に示した。

次いで、シュウ酸0.08部とイオン交換水15.39部からなる亜酸水で一度洗浄し、その後15.47部のイオン交換水で3度洗浄した。これをメタノール618.9部とイオン交換水154.7部からなる溶液にチャージした。30分攪拌後濾過し、濾液をメタノール154.7部とイオン交換水38.7部からなるメタノール水で3度リバルブした。その後乾燥し15.8部の樹脂Aを得た。

## 【0015】

樹脂Aの構造は以下の通りであった。



## 【0016】

$^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果、 $x:y:z = 31:36:33$ であった。また、この樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で10000であった。

## 【0017】

## 実施例1

樹脂A3部とプロピレンギュールメチルエーテルアセテート18部を混合し40°Cで攪拌し溶解させた。40~50°Cでシュウ酸0.105部、イオン交換水5.145部からなる亜酸水で分液洗浄を一度行い、その後イオン交換水5.25部で5回分液洗浄した。得られた有機層を10.59部まで濃縮し、樹脂溶液を得た。この溶液におけ

る各種金属含量を求め結果を表1に示した。また仕込みからこの溶液の樹脂濃度は、29%溶液と算出されたので、樹脂100%換算時の値もあわせて示した。

## 【0018】

【表1】

金属種	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)	処理後* (ppb)
Na	800	8	27
K	240	4	14
Mg	280	1	3
Ca	1400	8	27
Fe	4200	15	51
Cu	43	< 1	< 3
Mn	84	< 1	< 3
Al	160	2	7
Zn	3700	1	3
Ni	97	1	3
Cr	320	26	89
Pb	37	< 1	< 3

\* : 樹脂100%換算

## 【0019】

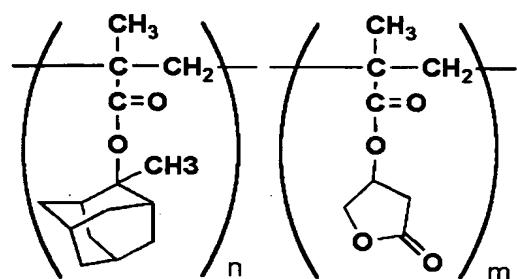
## 合成例2

$\beta$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの共重合体

特開平10-31959公報の記載に従って、 $\beta$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを用い共重合を行った。反応マスにおける各種金属の分析値を表2に示した。次いで、同公報の記載に従って後処理をし、樹脂Bを得た。

## 【0020】

樹脂Bの構造は以下の通りである。



$^1\text{H-NMR}$ をした結果、 $n:m = 53:47$ であった。また、この樹脂の重量平均分子量は、ポリメチルメタクリル酸換算で10000であった。また、これの金属含量は、表2に示した。

### 【0021】

#### 実施例2

樹脂B1部とプロピレングリコールメチルエーテルアセテート10部を混合し40°Cで攪拌し溶解させた。30°Cでシュウ酸0.044部、イオン交換水2.156部からなる亜酸水で分液洗浄を一度行い、その後イオン交換水2.200部で1回分液洗浄した。得られた有機層をさらに30°Cでシュウ酸0.044部、イオン交換水2.156部からなる亜酸水での分液洗浄をもう一度行い、その後イオン交換水2.2部で2回分液洗浄した。さらに得られた有機層を40°Cでイオン交換水2.2部で3回分液洗浄した。こうして、洗浄によって得られた有機層を3.109部まで濃縮して樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の各種金属の分析結果を表2に示した。この溶液は、乾燥重量減少法により固形分31%溶液と算出されたので、樹脂100%換算時の値も合わせて表2に示した。

### 【0022】

【表2】

金属種	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)	処理後* (ppb)
Na	530	2	6
Ca	3500	6	19
Fe	10000	3	10
Zn	3800	2	6

\* : 樹脂100%換算

### 【0023】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄等の金属含有量を著しく低減させることができ、したがって、金属含有量の少ないポリ(メタ)アクリレート類を工業的有利に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属含量の低減されたポリ（メタ）アクリレート類を提供する。

【解決手段】 ポリ（メタ）アクリレート類と有機溶媒からなる混合物を、酸性の水溶液と接触させることを特徴とする金属含量の低減されたポリ（メタ）アクリレート類の製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社